

学校编码: 10384
学号: 200333014

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学
____硕 士____学 位 论 文

作为氨合成 Ru 催化剂载体的
镁铝复合氧化物的改性和成型

Modifying and molding of Mg-Al composite oxide as the
support of Ru catalyst for ammonia synthesis

郭伟明

指导教师姓名: 廖代伟 教授

专 业 名 称: 工业催化

论文提交日期: 2006 年 9 月

论文答辩时间: 2006 年 9 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006 年 9 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

2006 年 9 月 1 日

目录

摘要.....	I
---------	---

Abstract	III
----------------	-----

第一章 绪论

1.1 氨合成工业以及合成氨催化剂发展简况.....	1
1.2 熔铁型氨合成催化剂的研究.....	2
1.3 钌基氨合成催化剂的研究.....	3
1.3.1 钌催化剂母体的研究.....	4
1.3.2 钌催化剂助剂的研究.....	5
1.3.3 钌催化剂载体的研究.....	7
1.4 氨合成催化剂研究远景展望.....	12
1.5 催化剂成型技术及其影响因素研究.....	13
1.5.1 成型方法简介.....	13
1.5.2 固体催化剂的常见形状.....	14
1.5.3 挤出成型过程主要影响因素.....	15
1.5.4 对催化剂成型以及机械强度的研究现状.....	19
1.5.5 固体催化剂成型及机械强度研究存在的问题.....	20
1.6 课题研究的意义及工作设计.....	21

第二章 实验部分

2.1 实验试剂.....	22
2.2 复合氧化物为载体的钌催化剂的制备.....	22
2.2.1 共沉淀法制备 Mg、Al、碱土金属复合氧化物	22
2.2.2 浸渍煅烧法制备 Mg、Al、碱土金属复合氧化物	22
2.2.3 复合氧化物上负载 Ru	23
2.2.4 KNO ₃ 为促进剂的 Ru 催化剂的制备.....	23
2.3 Mg、Al 复合氧化物的成型及负载 Ru 催化剂的制备	23
2.3.1 液相混合法制备高岭土或硅酸钠掺杂的 Mg、Al 复合氧化物.....	23
2.3.2 固相混合法制备高岭土或硅酸钠掺杂的 Mg、Al 复合氧化物.....	23
2.3.3 浸渍法制备成型 Ru 催化剂	24
2.4 催化剂活性评价装置及表征.....	24
2.4.1 活性评价装置以及测试条件.....	24
2.4.2 XRD 表征	25
2.4.3 BET 表征	25
2.4.4 SEM-EDS 表征.....	25
2.4.5 载体成型及强度测试.....	25

第三章 碱土金属掺杂镁铝复合氧化物为载体的氨合成钌催化剂

3.1 前言.....	26
3.2 $\text{Mg}_3\text{M}_3\text{Al}_2(\text{O})\text{-Ru-K}$ 和 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{M}_3(\text{O})\text{-Ru-K}$ 的活性表征.....	26
3.3 复合氧化物载体以及催化剂的性质表征.....	28
3.3.1 XRD 表征.....	28
3.3.2 BET 表征.....	33
3.3.3 EDS 分析.....	34
3.3.4 SEM 表征.....	35
3.4 复合氧化物负载 Ru 催化剂的稳定性及失活原因考察.....	37
3.4.1 稳定性考察.....	37
3.4.2 催化剂失活原因考察.....	39
本章小结.....	40
第四章 载体挤出成型以及产物强度的研究	
4.1 液相混合法制备成型载体.....	41
4.2 固相混合法，液相混合法制备成型载体比较.....	42
4.2.1 Na_2SiO_3 为添加剂.....	42
4.2.2 高岭土为添加剂.....	43
4.3 成型助剂加入量的确定.....	44
4.3.1 聚乙二醇溶液最佳加入量.....	44
4.3.2 丙三醇最佳添加量.....	45
4.4 成型载体负载 Ru 催化剂的性质研究.....	46
4.4.1 强度研究.....	46
4.4.2 成型载体负载 Ru 催化剂的合成氨活性.....	47
4.5 所得载体 XRD 表征.....	48
4.6 所得载体 BET 表征.....	50
本章小结.....	51
参考文献.....	53
硕士期间发表论文情况.....	61
致谢.....	62

Content

Abstract in Chinese.....	I
---------------------------------	----------

Abstract.....	III
----------------------	------------

Chapter 1 Brief introduction

1.1 Summury on development of ammonia synthesis industry and catalyst.....	1
1.2 Research on Fe-based catalyst for ammonia synthesis.....	2
1.3 Research on Ru-based catalyst for ammonia synthesis.....	3
1.3.1 Research on the precursor.....	4
1.3.2 Research on the promoter.....	5
1.3.3 Research on the support.....	7
1.4 Opportunities in studies on the catalysts for ammonia synthesis.....	12
1.5 Research on the molding technology.....	13
1.5.1 Brief introduction of different molding methods.....	13
1.5.2 Common shape of the catalysts.....	14
1.5.3 Main influencing factors in the molding process.....	15
1.5.4 Present research on the molding and strength of the catalysts.....	19
1.5.5 Existing problems in the research on the molding and strength.....	20
1.6 The intention of my research.....	20

Chapter 2 Experiment

2.1 Reagent.....	22
2.2 Preparation of Ru-catalyst supported on mixed oxides.....	22
2.2.1 Preparation of Mg-Al-Alkaline earth mixed oxides by co-precipitation.....	22
2.2.2 Preparation of Mg-Al-Alkaline earth mixed oxides by impregnating.....	22
2.2.3 Loading Ru on the mixed oxides.....	23
2.2.4 Preparation of Ru-catalyst with KNO_3 as promoter.....	23
2.3 Molding of Mg-Al mixed oxides and preparation of Ru catalyst.....	23
2.3.1 Introduction of Na_2SiO_3 and Kaoline through liquid state.....	23
2.3.2 Introduction of Na_2SiO_3 and Kaoline through solid state.....	23
2.3.3 Preparation of Ru catalyst through impregnating.....	24
2.4 Activity test apparatus and characterization instrument.....	24
2.4.1 Apparatus for activity evaluation and test condition.....	24
2.4.2 XRD characterization.....	25
2.4.3 BET characterization.....	25
2.4.4 SEM-EDS characterization.....	25
2.4.5 Instrument for molding and strength test.....	25

Chapter 3 Ru catalyst supported on Alkaline earth-doped Mg-Al

mixed oxide

3.1 Preface.....	26
3.2 Activity test of $\text{Mg}_3\text{M}_3\text{Al}_2(\text{O})\text{-Ru-K}$ and $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{M}_3(\text{O})\text{-Ru-K}$	26
3.3 Characterization of the mixed oxide and catalyst	28
3.3.1 XRD characterization.....	28
3.3.2 BET characterization	33
3.3.3 EDS analysis	34
3.3.4 SEM characterization.....	35
3.4 Studies on the stability and the deactivation of Ru catalysts supported on mixed oxide.....	37
3.4.1 Studies on the stability	37
3.4.2 Research on the reason of deactivation	39
Conclusion	40

Chapter 4 Study on the molding process and strength of the

product

4.1 Introduction of additive through liquid state	41
4.2 Comparison of two introduction methods: through liquid state and through solid state	42
4.2.1 Na_2SiO_3 as additive.....	42
4.2.2 Kaoline as additive.....	43
4.3 Determination of the amount of assistant added	44
4.3.1 Polyethylene Glycol solution as assistant	44
4.3.2 Glycerol as assistant.....	45
4.4 Characterization of Ru-based catalysts supported on molded mixed oxide ...	46
4.4.1 Strength	46
4.4.2 Activity of the Ru-based catalysts supported on molded mixed oxide.	47
4.5 XRD characterization of the molded support	48
4.6 BET characterization of the molded support	50
Conclusion	51

Reference	53
------------------------	-----------

Publications	60
---------------------------	-----------

Acknowledgements	61
-------------------------------	-----------

摘要

由于碳载体存在的甲烷化问题，氧化物作为合成氨 Ru 催化剂的载体日益引起人们的重视。但氧化物为载体的强度不高，且负载 Ru 后的活性低于活性碳为载体的钌催化剂。如果能解决这些问题，则氧化物为载体的 Ru 基氨合成催化剂有望实现工业化。

本文针对作为 Ru 催化剂载体的镁铝复合氧化物开展两方面的研究：第一，引入碱土金属离子改善其表面性质，从而提高其活性；第二，向镁铝复合氧化物中添加适量添加剂，提高其挤出成型产物的强度。详细考察了：(i) 用两种不同方法制备碱土金属掺杂的镁铝复合氧化物，所得产物的结构、表面性质、以及负载 Ru 催化剂的活性差别；(ii) 添加剂高岭土、 Na_2SiO_3 的加入量、添加方式对挤出成型产物强度和表面性质的影响；(iii) 选取在 (ii) 中制得的强度达到工业应用要求 (100 N/cm) 的载体，负载 Ru 后所得催化剂的活性。结果如下：

(1) 采用共沉淀煅烧法得到的复合氧化物具有更好的晶体结构，更大的比表面和平均孔径。以其为载体的 Ru 催化剂活性普遍高于浸渍煅烧法所得氧化物为载体的催化剂。

(2) 浸渍煅烧法制备的复合氧化物中， $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Mg}_3(\text{O})$ 和 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{O})$ 负载 Ru 所得催化剂活性较好，但随反应时间的增加活性出现大幅下降。

(3) 以共沉淀煅烧法制备的 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{O})$ 和 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Sr}_3(\text{O})$ 为载体的 Ru 催化剂稳定期的活性分别达到 $50.8 \text{ mL NH}_3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $40.5 \text{ mL NH}_3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ，均高于镁铝复合氧化物为载体的 Ru 催化剂的活性，但由于载体出现烧结，在合成条件下运行 4 天后活性迅速下降； $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{O})$ 和 $\text{MgAl}(\text{O})$ 为载体的 Ru 催化剂活性稍低于 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{O})\text{-Ru-K}$ ，但随反应时间增加活性保持稳定甚至略有上升，因此综合考虑 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{O})$ 和 $\text{MgAl}(\text{O})$ 是合成氨催化剂的理想载体。

(4) 制备高岭土或 Na_2SiO_3 掺杂的原料粉，采用固相混合法比液相混合法的产物具有更好的成型性能：对相近的高岭土或 Na_2SiO_3 的加入量，采用固相混合法制得的原料粉粒径在 $0.246\text{-}0.351 \text{ mm}$ 这一范围时，成型产物强度即可超过 100 N/cm ，达到工业应用要求；采用液相混合法制得的原料粉粒径需小于 0.074 mm ，

成型产物才能达到相同的强度。

(5) 采用固相混合法制备 Na_2SiO_3 掺杂的原料粉, Na_2SiO_3 的最佳含量为 25 wt%, 含量过高或过低都会使成型产物强度迅速下降。

(6) 采用固相混合法制备高岭土掺杂的原料粉, 随其中的高岭土含量增大, 成型产物强度逐渐增加。当含量大于 20 wt% 时, 产物强度超过 100 N/cm, 达到工业应用要求。

(7) 确定了成型助剂中聚乙二醇溶液和丙三醇的最佳用量: 对由固相混合法制得的含 Na_2SiO_3 25 wt% 的原料粉, 成型助剂的最佳用量为: 0.133 ml 聚乙二醇溶液/g 原料粉; 0.167 ml 丙三醇/g 原料粉。对由固相混合法制得的含高岭土 20 wt% 的原料粉, 最佳用量为: 0.167 ml 聚乙二醇溶液/g 原料粉; 0.2 ml 丙三醇/g 原料粉。

(8) 采用固相混合法制得的掺杂 Na_2SiO_3 的成型产物, 负载 Ru、浸渍 KNO_3 后强度下降较大; 掺杂高岭土的成型产物制成催化剂后强度略有下降, 但仍可满足工业应用要求。高岭土加入量的增加将导致所得催化剂活性下降。

关键词: 碱土金属; 镁铝复合氧化物; 强度; 合成氨; Ru

Abstract

Novel alkaline earth metal doped mixed oxides were produced as the supports of Ru-based catalysts for ammonia synthesis by calcining hydrotalcite-like compounds prepared by two methods: co-precipitation and impregnation. Mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds synthesized by co-precipitation had better crystal structure and bigger surface area, thus showed better activities after loading Ru to get the Ru catalyst. Of all the catalysts synthesized, the $\text{Mg}_3\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O})$ -Ru-K and $\text{Mg}_3\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{O})$ -Ru-K achieved highest activities at the beginning of activity test, but their activities decreased dramatically 24 hours later due to the sintering of the support. The $\text{Mg}_3\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{O})$ -Ru-K and $\text{MgAl}(\text{O})$ -Ru-K showed both good activities and stability: the activity achieved 34.2 and $40 \text{ mL NH}_3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively and maintained for 4 days without decreasing. Generally considering, the $\text{Mg}_3\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{O})$ and $\text{MgAl}(\text{O})$ are promising supports of Ru-based ammonia synthesis catalyst for practical use.

In order to improve the strength of molding product, Na_2SiO_3 and Kaoline were added to Mg、Al mixed oxide by two methods: through liquid state and through solid state. The solid-state-mixing method, which is conducted by grinding the additive and the dry hydrotalcite together, followed by extruding and calcining, gave products with better strength than liquid-state-mixing method, which is conducted by adding the additive to the suspended precipitate before filtration. The strength of the support which contains Na_2SiO_3 as additive decreased a lot during impregnating RuCl_3 and KNO_3 . In contrast, the supports containing Kaoline as additive maintained its strength during this process.

The support with Na_2SiO_3 and Kaoline as additive both showed good activities after impregnating RuCl_3 and KNO_3 to get the catalyst; thereinto, the support containing Na_2SiO_3 showed better activity after impregnating than that contained Kaoline, probably due to Kaoline's acidity, which is considered adverse to the activity of the Ru-catalyst .

Key words: Alkaline earth metal; Mg-Al mixed oxide; strength; ammonia synthesis; Ru

厦门大学博士论文摘要库

第一章 绪论

氨气是重要化工原料之一，从氨出发可制得氮肥，树脂，塑料等化工产品。大力发展合成氨工业可以缓解因人口增长带来的粮食危机，促进基础科学研究的发展^[1]。合成氨工业现已成为各国国民经济的支柱产业，每年全球消耗在合成氨上的能量占能源消耗总量的 1%以上^[2]。开发高活性、低成本的合成氨催化剂对促进经济发展，降耗节能，提升基础科学的研究水平具有重大意义。

1.1 氨合成工业以及合成氨催化剂发展简况

合成氨催化剂大体经过两个发展阶段：熔铁型催化剂和负载型钨催化剂。

1904 年 Fritz Haber 在实验室中以铁粉为催化剂首次合成出氨气，但出口气体中氨浓度仅为 0.02%。此后研究者尝试加入助剂和其他活性金属，使铁催化剂的活性不断提高；同时 Haber 提出了循环反应的设想以提高出口氨浓度，这些都为氨合成的工业化奠定了理论基础。1913 年使用以 Haber-Bosch 研制的氧化铝，氧化钾双促进铁催化剂的合成氨装置在德国建成，该装置操作压力 20 MPa，温度 500-600 °C，每天可生产 30 t 氨，第一代铁催化剂实现了工业化。同时围绕铁催化剂的科研工作也大量展开并取得了很多基础性成果：如 BET 方程的建立，金属簇催化理论等。1934 年 Horiuti 提出的化学计量数的概念，也首先在合成氨铁催化剂上进行了验证^[3]。

Haber 的铁催化剂及以后的改进产品虽然在过去的 90 多年中大量应用于工业生产并获得巨大成功，但其缺点也显而易见：转化率低。根据 Lechatelier 原理，高压可以使氨转化率提高，因此铁催化剂一般在 10-30 MPa 左右的高压下使用，这不仅对设备提出了苛刻的要求，而且使生产过程的能耗大增，此外铁催化剂还具有易中毒的缺点。因此，人们不断尝试新的金属作为催化剂，如早在 1937 年 Zengelis 等就尝试用钨催化合成氨，但未获得好的结果^[4]。

1968 年 Tamaru 提出碱金属为电子授体，过渡金属为电子接收体，具有电子传输能力的物质如酞菁、石墨为载体的过渡金属电子授受型 (EDA) 氨合成催化体系的概念^[5]。70 年代初，Aika 等在 250 °C 下用活性碳负载的、碱金属钾为促

进剂的钨催化剂进行合成氨试验,发现其活性比铁催化剂在相同情况下提高十倍^[6]。30 多年以来,各国开展了大量有关钨催化剂作用机理和实际应用的研究并取得了大量成果^[7-12]。其中 BP 公司和 KLG 公司从 1979 年开始联合研制开发氨合成钨催化剂,于 1992 年研制出可应用于 KAAP 流程的石墨化活性炭负载钨催化剂,并在加拿大的 ocelot 合成氨厂正式投入使用。这是合成氨技术近 90 年以来所取得的根本性突破,钨催化剂也被称为第二代氨合成催化剂。

1.2 熔铁型氨合成催化剂的研究

到目前为止,熔铁型催化剂可分为三大类: Fe_3O_4 基铁催化剂、Fe-Co 双活性组分催化剂、维氏体结构的 Fe_{1-x}O 催化剂。它们在使用前都必须预还原成单质 Fe 并活化才具有催化活性。

1909 年德国 BASF 公司的 Wolf 以瑞典铁矿石为催化剂合成氨时,意外的发现出口气体浓度高达 3%且稳定性很好,随后研究发现其中 Fe 以氧化态形式存在。在此基础上德国投入大量人力物力研制工业用催化剂,终于在 1913 年实现了工业化。随后开展的研究多集中在改变前驱体中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Fe 的氧化程度的标志)、添加不同的助剂和添加第二个活性金属这几方面。Almquist、Bridger 和 Artyukh 的研究表明催化剂活性随前驱体中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Fe 的氧化程度的标志)增加先增大后减小,当 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 为 0.5,即化学组成为 Fe_3O_4 时催化剂活性最高^[13-15]。此外,人们尝试向铁氧化物中加入具有结构促进或电子促进作用的助剂以提高其活性,常用助剂有: K_2O 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 SiO_2 等。在高温状态下,这些氧化物中的金属离子进入 Fe_3O_4 晶相中形成取代固溶体或间隙固溶体,或以其它物相存在起结构促进或电子促进作用。近年来,黄传荣,刘化章还进行了稀土氧化物作为助剂的研究并取得了工业化应用成果^[16,17]

高温熔融状态下添加助剂的方法到上世纪 60 年代已基本成熟,以后用此法制得的经典熔铁催化剂活性一直未有大提高。Artyukh 和浙江工学院又研究了添加 CoO 作为第二活性组分,发现活性有较大提高^[18-20]。1979 年英国帝国化学工业公司率先开发出应用于 AMV 工艺的 74-1 型含钴催化剂。中国的福州大学,南化研究院和郑州大学都相继开发出铁-钴双中心的 A2 系列催化剂,其活性比之前以 Fe_3O_4 为母体的 A1 系列的催化剂提高 7%-17%,达到 ICI74-1 的水平。此外

人们还尝试加入其它过渡金属元素作为第二活性组分,发现铁族或邻铁族元素如锰、钼、钨的加入能提高铁催化剂的活性,而引入镍则令活性降低^[16,21]。

刘化章等^[22]研究了铁催化剂活性与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的关系,发现随 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的增加,催化剂活性的变化呈图 1-1 所示驼峰状而非传统认为的火山状,并指出具有单一相组成的铁氧化物催化活性最高,由此开发出了维氏体铁氧化物 Fe_{1-x}O 催化剂。以 Fe_{1-x}O 为主要成分的 A301 型催化剂已于 1991 年进行了商业化生产。该催化剂具有出水量少,还原时间短,出口氨浓度高的优点,缺点是易中毒,使用寿命较传统铁催化剂短^[23]。

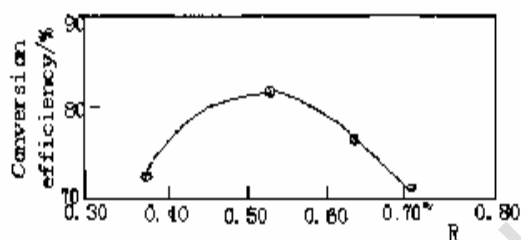


图 1-1 熔铁催化剂的活性与氧化度 R 的火山型关系曲线^[24]

反应条件: $P=10.13\text{MPa}$, $T=450^\circ\text{C}$, $sv=10000\text{h}^{-1}$

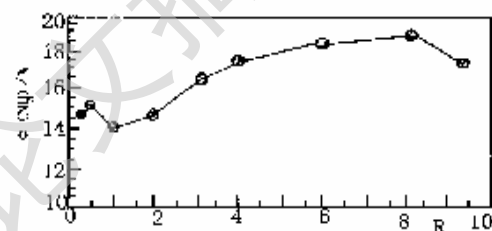


图 1-2 熔铁催化剂的活性与氧化度 R 的驼峰型关系曲线^[17]

反应条件: $P=15.1\text{MPa}$, $T=425^\circ\text{C}$, $sv=30000\text{h}^{-1}$

铁催化剂在过去的 90 多年中一直占据催化剂市场的主流,但没有本质上的突破,其最佳使用温度都在 400°C 以上。由于合成氨反应是放热反应,高温不利于氨的合成,所以铁催化剂一般在高压下使用以弥补高温引起的活性下降,这就对设备提出了苛刻的要求。同时铁催化剂还存在易中毒,能耗高的缺点。为了适应社会对工业生产节能降耗的要求,人们研制出了低温低压下具有高活性的钌催化剂。

1.3 钌基氨合成催化剂的研究

钌基氨合成催化剂是一类负载型催化剂。一般制备方法是含钌母体化合物通过浸渍法负载到载体上后还原,得到担载单质钌的载体;再用浸渍法引入特定的助剂后即得到催化剂。其中母体化合物、载体和助剂的性质以及它们之间的相互作用对催化剂的活性有重要影响。

1.3.1 钌催化剂母体的研究

目前常用做钌催化剂母体的物质有两类： $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 以及各种钌配合物如 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)$ 以及 $\text{K}_2[\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}]$ 等。

$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的优点是性质稳定，在水和有机溶剂中易溶，价格相对其他钌化合物低。因此早期的研究都是以它作为母体，用水或丙酮溶解后浸渍到载体上再通氢气升温还原，125 °C 左右脱去水分子，高于 175 °C 时发生下列反应： $2\text{RuCl}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Ru} + 6\text{HCl}$ ^[25]。如果载体是活性炭， Cl^- 不会有残留：Kowalczyk 等分别以 $\text{RuCl}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 为母体负载在活性碳（1900 °C 下惰性气氛下预处理）上，发现两个体系的最佳促进剂用量，Ru 分散度，TOF 值都非常接近^[26]。如果载体是氧化物，还原无法彻底除去 Cl^- ，残留 Cl^- 对催化剂的毒性不可忽视^[27,28]。Murata^[29]等考察了 RuCl_3/MgO 体系中 Cl^- 的影响，发现提高还原温度可以减少催化剂中的 Cl^- 残留量，但即使 700 °C 还原后仍有 Cl^- 残留。Aika 等^[30]比较了不加助剂的情况下，不同 Ru 母体负载在 Al_2O_3 上制得的含钌 2% 催化剂的合成氨活性以及 Ru 的分散度，结果如表 1-1 所示：

表 1-1 不同 Ru 前驱体制得的 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的性质表征^[30]

Table 1-1 Characterization of $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ derived from various precursors

钌母体	溶剂	Ru 负载量(wt%)	活性 $\mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g}), 673\text{K}, 101\text{KPa}$	分散度 (H_2 为 吸附物质)	TOF(S^{-1}) , 673K
RuCl_3	丙酮	1.9	8(32)	0.23	0.5
$\text{Ru}(\text{acac})_3$	THF	2.0	20	0.28	1.3
K_2RuO_4	H_2O	2.0	33	0.03	18.5
$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$	HNO_3	2.0	53	0.35	184
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	THF	2.1	62	0.43	2.2
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	THF	1.0	35	0.65	1.5
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	THF	4.8	202	0.39	3.2
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	THF	7.4	271	0.37	2.8

不同母体制得的催化剂活性顺序为： $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} > \text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3 > \text{K}_2\text{RuO}_4 > \text{Ru}(\text{acac})_3 > \text{RuCl}_3$ 。可以看出不同母体制得的催化剂活性相差较大，且与催化剂中

Ru 分散度的顺序大致相同。 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 为母体的催化剂活性特别高的原因是它可以和 Al_2O_3 表面的羟基反应生成 $[\text{—ORu}(\text{CO})_2\text{O—}]$ 锚式配合物，脱羰基还原后形成分散度很高的单分子层金属簇合物。 K_2RuO_4 为母体制得的催化剂中 Ru 分散度很低却仍有高活性，原因是 K^+ 的存在起到促进剂的作用。由于 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 价格昂贵， $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 性质稳定，溶解性好，价格相对较低，因此本试验采用 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 为母体，通过提高还原温度和添加碱金属助剂的方法降低 Cl^- 的影响。

1.3.2 钌催化剂助剂的研究

对铁系催化剂，结构促进剂与电子促进剂对活性都有重要影响。而对钌催化剂，助剂的电子因素对活性的影响较大^[7]。在合成氨反应中，氮分子在金属钌上的吸附解离是决定反应速率的步骤。根据静电场理论：强碱性的助剂和载体可以改变钌表面的静电场，增强钌与氮分子电子授受作用，促进氮分子解离（图 1-3）。作为促进剂，金属电负性越小，给电子能力越强，促进效果越好。

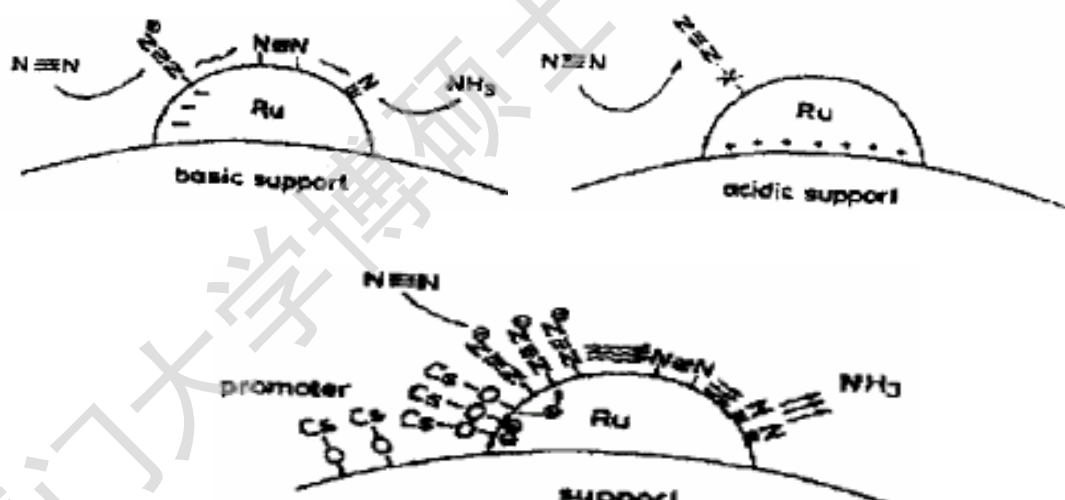


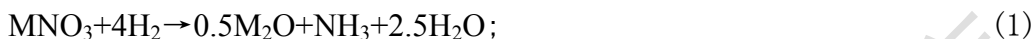
图 1-3 助剂、载体对氮分子离解的促进作用示意图^[25]

Figure 1-3 Sketch map of the support's and promoter's promoting effect on the decomposition of N_2

常用做钌催化剂助剂的有：碱金属、碱土金属硝酸盐，稀土金属硝酸盐。碱金属的促进作用体现在三个方面：①与前驱体 RuCl_3 中的 Cl^- 结合生成 MCl ，降低 Cl^- 对催化剂活性的毒害；②向金属钌提供电子起电子促进作用^[29]；③提高 Ru 的分散度^[31]，从而提高活性。其中 K, Cs 的硝酸盐或氢氧化物是最常用的促进剂。Kowalczyk 等^[26]研究了 KOH 、 KNO_3 、 CsNO_3 、 CsOH 对 1900 °C 惰性气氛

下预处理的活性碳负载 4.7 wt%和 9.1 wt%Ru 体系的促进作用,发现 Cs 盐促进作用稍高于 K 盐;当以 KOH、CsOH 为促进剂时,其最佳用量与载体的质量成正比,说明载体与促进剂之间存在密切的相互作用。

Aika 等^[31]研究了以 Al_2O_3 为载体, KNO_3 , CsNO_3 促进的 Ru 催化剂。发现用 H_2 预处理时, KNO_3 、 CsNO_3 在 Ru 催化下发生如下反应: (M=K, Cs)



由于 Al_2O_3 表面羟基的存在使反应 (2), (3) 更容易进行。生成的 CsOH 和 KOH 部分停留在 Ru 颗粒与载体的接界处起到电子促进作用并提高了 Ru 的分散度。在高温条件下,熔点较低的 CsOH 和 KOH 易脱离 Ru 表面而向酸性的 Al_2O_3 表面转移,减弱了电子促进作用,因此当还原温度高于 350 °C 时 $\text{CsNO}_3\text{-Ru/Al}_2\text{O}_3$ 体系的活性出现下降。

碱土金属中 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 是最常见的促进剂。Kowalczyk 和 Forni 的研究表明, K、Cs、Ba 的硝酸盐对活性碳为载体的钌催化剂都具有很好的促进作用, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 在提高催化剂热稳定性和防止碳载体甲烷化这两方面比 KNO_3 更有优势^[26,32,33]。对三种促进剂对活性的促进效果有不同的结论: Kowalczyk 等^[26,32]的试验结果是 Ba 促进作用最强, Cs 的促进作用稍大于 K: $\text{Ba} > \text{Cs} > \text{K}$, Forni 等^[33]却认为是: $\text{Cs} > \text{Ba} > \text{K}$ 。这可能是由于活性评价装置和方法的不同造成的^[33]。Raróg 等^[34]的进一步研究表明, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的促进机制为结构促进,因此反应压力的增加使 Ba-Ru/C 活性有很大提高,反应气中氨浓度提高会使其活性明显下降,而这两个因素对 K-Ru/C, Cs-Ru/C 体系活性影响较小; KNO_3 , CsNO_3 则为电子促进剂,因此 Ru 在碳载体上的分散度对 K-Ru/C, Cs-Ru/C 体系的活性影响更大。

Aika 等^[35]比较了 14 种碱金属、碱土金属以及稀土金属硝酸盐对 2wt% Ru/MgO 体系的促进作用,发现碱金属硝酸盐的促进效果最好,其中 CsNO_3 ($\text{Cs}^+/\text{Ru}=1:1$) 是最有效的促进剂,可以使活性提高 20 倍。碱土金属的促进作用 $\text{Ba} > \text{Ca} > \text{Sr}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 以最佳配比 $\text{Ba}/\text{Ru}=1:1$ 添加可以使活性提高 3 倍。

稀土金属电负性较大,本不应是理想的促进剂。但对 La、Ce、Sm 硝酸盐促进的 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系的研究表明^[7],它们高温分解生成的氧化物由于熔点较

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库